

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—71907

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 F 220/06  
// C 08 J 3/12

識別記号

庁内整理番号  
7308—4 J  
7180—4 F

⑬ 公開 昭和58年(1983)4月28日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

## ⑭ 吸水性樹脂乾燥固体の製造方法

奈良県宇陀郡榛原町萩原128—  
1

⑯ 特 願 昭56—171559

⑰ 発 明 者 當田隆康

⑱ 出 願 昭56(1981)10月26日

大阪市鶴見区茨田諸口町713

⑲ 発 明 者 薛田宗治

⑳ 出 願 人 荒川化学工業株式会社

高槻市千代田町1—1—411

大阪市東区平野町1丁目21

㉑ 発 明 者 谷奥勝三

㉒ 代 理 人 弁理士 三枝英二 外2名

## 明 細 書

発明の名称 吸水性樹脂乾燥固体の製造方法  
特許請求の範囲

- ① アクリル酸カリウムと水混和性乃至水溶性ジビニル系化合物とを含有し、之等単量体の濃度が55～80重量%の範囲にある加温水溶液に、重合反応開始剤を添加して外部加熱を行なうことなく重合反応を行なわせると共に水分を気化させポリアクリル酸塩架橋物乾燥固体を得ることを特徴とする吸水性樹脂乾燥固体の製造方法。
- ② 単量体濃度が65～75重量%である特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- ③ 加温水溶液の液温が50～85℃の範囲である特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- ④ 水混和性乃至水溶性ジビニル系化合物がN、N-メチレンビスアクリルアミド及びN、N-メチレンビスメタクリルアミドから選択される特許請求の範囲第1項に記載の方法。

## 発明の詳細な説明

本発明は、吸水性樹脂乾燥固体の製造方法に関する。

吸水性樹脂は近年、生理用品、衛生用品、保水剤、脱水剤、汚泥凝固剤、増粘剤、結露防止剤さらに各種薬品のリリースコントロール剤などの種々の用途に利用されている。

これら吸水性樹脂としては、澱粉-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、カルボキシメチルセルロースポリアクリル酸塩架橋物、その他ポリビニルアルコール系、ポリエチレンオキサイド系、ポリアクリロニトリル系などが知られている。かかる吸水性樹脂のうち、澱粉-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物は、比較的高い吸水能を有するが、天然高分子である澱粉を使用しているため耐熱性、腐敗分解等に欠点があり、その製造方法も煩雑である。カルボキシメチルセルロース、ポリエチレンオキサイド系及びポ

リアクリロニトリル系では未だ満足すべき吸水能を有するものは得られていない。従来公知の吸水樹脂の中で、吸水能および品質安定性ともに優れた樹脂として、ポリアクリル酸塩架橋物が有望視されている。

また従来、ポリアクリル酸あるいはアクリル酸塩の重合方法としては、水溶液重合、逆相乳化重合、逆相懸濁重合等の各種方法が知られているが、之等方法により得られるポリマーは、水溶性であり、之等を有用な吸水性樹脂とするには何らかの方法により架橋しなければならない。しかしながら、水溶液重合による場合、架橋剤による変性を重合時又は重合後のいずれに行なつても、得られる反応物は取扱ひ困難な極めて高粘度の水溶液又は吸水ゲル状物となり、之等を所望の吸水性樹脂製品形態（粉末）とするには、上記高粘度水溶液又は吸水ゲル状物から水を除去（乾燥）して固型化させることが不可欠となる。しかるに上記乾燥

は、通常の回転式ドラムローラー方式やスプレードライ方式では効率よく行ない難く、しばしば該乾燥工程時にオーバーヒートにより過度の架橋が起つたり、逆に乾燥不十分な場合は架橋密度が低下したりし、所望の含水率、吸水能を有する製品を安定して収得することは非常に困難である。また逆相乳化重合、逆相懸濁重合等の場合は、重合工程に有機溶剤を用いることが必須となり、この有機溶剤の使用によれば、突発的重合や重合温度管理のミスなどの発生により、反応系の温度や圧力が異常に上昇し、爆発、火災を招く危険性あるいは作業員に対する環境衛生等の問題があり好ましくない。

本発明者らは上記現状に鑑み、水溶液重合技術を利用して上記ポリアクリル酸塩架橋物を得、しかもその重合反応（及び架橋反応）の際に発生する重合熱を利用して水の除去即ち乾燥を行なつて外部加熱による水の気化や別途乾燥工程を要する

ことなく一挙に低含水率でしかも優れた吸水能を有する吸水性樹脂乾燥固体を容易且つ迅速に収得することを目的として種々研究を重ねた。その結果上記重合熱による水分の気化は、殊に重合反応を行なうべき単量体塩の種類及び該単量体塩と架橋剤として用いる化合物との水溶液中での濃度により重大な影響を受け、ある特定の単量体塩を選択し、その水溶液の濃度を特定の範囲に調節する時には、外部加熱なしに極めて速やかに重合反応及び架橋反応が進行し、所望の重合率を達成できると共に、この重合反応の重合熱によつて反応系より速やかに水分が蒸発し、目的とする低含水率で吸水性を有する乾燥固体が、引き続き何らの乾燥工程を採用せずとも容易に収得できることを見出した。

本発明は、この新しい知見に基づいて完成されたものである。

即ち本発明は、アクリル酸カリウムと水混和性

乃至水溶性ジビニル系化合物とを含有し、之等単量体の濃度が55～80重量%の範囲にある加温水溶液に、重合反応開始剤を添加して外部加熱を行なうことなく重合反応を行なわせると共に水分を気化させポリアクリル酸塩架橋物乾燥固体を得ることを特徴とする吸水性樹脂乾燥固体の製造方法に係る。

本発明方法によれば、上記の通りアクリル酸カリウムと水混和性乃至水溶性ジビニル系化合物とを特定濃度の加温水溶液に調製し、これらを重合反応（及び架橋反応）させることによつて、極めて短時間内に充分に重合反応が進行し、しかもこの重合反応の反応熱によつて、反応系内より水分が迅速に気化し、これによつて引き続き何らの乾燥工程を要することなく直接に所望の低含水率の吸水性樹脂乾燥固体を収得できる。これは容易に粉砕することができ、これによつて所望の用途に好適な粉末とすることができる。しかも

本発明方法は、外部加熱及び乾燥工程の採用によるオーバーヒート等に起因する架橋度の不均一化やこれによる吸水能の低下等のおそれも全くなく非常に良好な品質を具備する吸水性の樹脂固体を常に安定して収得できる。更に本発明方法は、重合反応及び水分の気化が外部加熱なしに非常に迅速に通常数分以内に完結するものであり、作業効率が極めて良好であり、熱エネルギーの消費も非常に少ない利点があり、更に重合反応率も高く、工業的实施に好適なものである。

本発明方法においては、まずアクリル酸カリウムと水混和性乃至水溶性ジビニル系化合物とを含有し、之等単量体濃度が55～80重量%の範囲にある混合単量体の加温水溶液を調製する。該水溶液は特にその溶液状態（単量体が完全に水中に溶解しているか否か）、該単量体の重合反応の容易さ、重合反応時の単量体成分の系外への飛散性を考慮して慎重に選択されたものである。これ

-7-

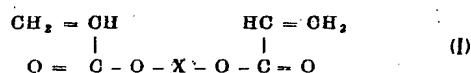
な量で用いられるのが望ましいが、特に100%中和する量とする必要はなく、約70%以上が中和される量とすればよく、従つて調製される混合単量体水溶液中には遊離のアクリル酸が約30%までの量で含まれていてもよい。但し上記水溶液中に遊離のアクリル酸が多量に存在する場合、これは重合反応中に系外に飛散損失するおそれがあり、重合率の低下を招く不利がある。中和剤の使用量が多すぎても問題はないが、過剰の中和剤自体何ら重合反応に関与するものではなく無駄である。

また本発明において用いる水混和性乃至水溶性ジビニル系化合物は、これを添加して調製される混合単量体水溶液中に均一に溶解乃至分散される水混和性乃至水溶性を有する必要がある。かかるジビニル系化合物としては、例えばN,N-メチレンビスアクリルアミド、N,N-メチレンビスメタクリルアミドなどのビスアクリルアミド類；

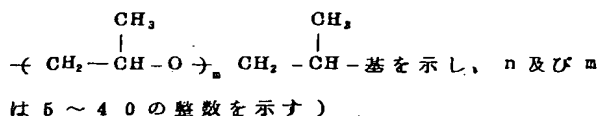
は通常水中にアクリル酸、その中和剤である水酸化カリウム及び上記ジビニル系化合物を上記単量体濃度となる量で投入することにより容易に調製され、この際充分な溶解を行なわせるために若干加熱操作を採用することもできる。上記中和剤としての水酸化カリウムの使用は、本発明において必須の要件であり、これに代え例えばアンモニア、アミン等を用いる場合は、目的とする吸水性樹脂乾燥固体の収得は困難であるか、得られるとしても非常に低収率且つ低吸水性を有するにすぎない。また中和剤として水酸化カリウム以外のアルカリ金属化合物例えば水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等を用いる場合は、所望の高濃度水溶液を調製すること自体が困難であり、目的とする低含水率のポリアクリル酸塩架橋物乾燥固体の収得はできない。また上記において水酸化カリウムは、通常アクリル酸を100モル%中和するのに充分

-8-

下記一般式(I)で表わされるジアクリル（又はメタクリル）酸エステル類；下記一般式(II)で表わされるジアクリルアミド類等の通常の架橋剤を例示でき、これらのうちで特にN,N-メチレンビスアクリルアミド、N,N-メチレンビスメタクリルアミド等のビスアクリルアミド類は好適である。



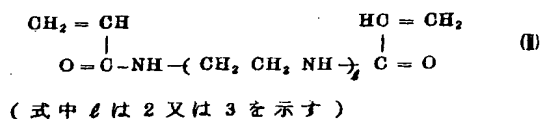
（式中Xはエチレン、プロピレン、2-ヒドロキシプロピレン、 $-(\text{OH}, \text{CH}_2, \text{O})_n$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 又は



該一般式(I)の化合物は、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリオール類とアクリル酸又はメタクリル酸との反応により得られる。

-9-

-10-



該一般式(II)の化合物は、例えばジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンなどのポリアルキレンポリアミン類とアクリル酸との反応により得られる。

上記ジビニル系化合物は、通常調製される混合単量体水溶液中のアクリル酸カリウム塩又は場合によつてはこれと遊離のアクリル酸との合計重量の約 0.001 ~ 0.3 重量%、好ましくは 0.005 ~ 0.1 重量%の範囲で有利に用いられ、これにより目的とする吸水能に優れたポリアクリル酸塩架橋物の乾燥固体を収得できる。上記使用量があまり多すぎる場合は、得られる重合体は、その吸水時のゲル強度が過大となり吸水性が低下し、また少なすぎる場合は、逆にゲル強度の小さいゾル状の重合体を得られ、これも吸水性が低く、いずれ

-11-

せる。ここで加温条件は、重合反応開始剤の添加により重合反応が開始されることを前提として特に制限はないが、通常約 50 ~ 85℃、好ましくは約 60 ~ 75℃程度とすればよい。また重合反応開始剤としては、従来よりポリアクリル酸塩の製造に利用されることの知られている各種のものをいずれも使用できる。その具体例としては例えばアルカリ金属の亜硫酸塩もしくは重亜硫酸塩、亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸アンモニウム等の還元剤と、アルカリ金属の過硫酸塩、過硫酸アンモニウム等の開始剤との組み合わせよりなるレドックス系開始剤やアゾビスイソプロピロニトリル、4-ヒューチルアゾ-4'-シアノ吉草酸、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩等の所謂アゾ系開始剤等或は之等の二種以上の組み合わせを適宜選択使用できる。之等のうちでは、特に過硫酸アンモニウムと亜硫酸水系ナトリウムとの組み合わせ

-13-

も好ましくない。

本発明では、上記アクリル酸カリウム(又は場合によつてはこれと遊離アクリル酸と)及びジビニル系化合物の濃度を 55 ~ 80 重量%、より好ましくは 65 ~ 75 重量%とすることが重要であり、この範囲の濃度の水溶液を加温して用いることにより、始めて所期の目的を達成できる。上記混合単量体濃度が 55 重量%に満たない場合は、目的とする低含水率の乾燥固体は得られず、得られる重合体は引き続き煩雑でしかも製品コストを上昇させ、また製品品質を低下させるおそれのある乾燥工程を経なければ、用途に応じた粉末形態とすることができない。また上記単量体濃度を 80 重量%を超える濃度とすることは、該単量体の溶解度の点からも困難であり、実用的でない。

次いで本発明では上記により調製された混合単量体の水溶液を予め加温後、これに重合反応開始剤を添加して重合反応(及び架橋反応)を開始さ

-12-

よりなるレドックス系開始剤及びアゾビスイソプロピロニトリル又は 2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩等のアゾ系開始剤等が好適である。上記重合反応開始剤は、通常水溶液の形態で有利に用いられるが、例えば適当な溶媒で希釈して用いることもできる。かかる重合開始剤の使用量は、通常のそれと特に異ならず、通常固型分重量が単量体とするアクリル酸塩(又はこれとアクリル酸)及びジビニル系化合物の合計重量の 0.1 ~ 10 重量%程度、より好ましくは 0.5 ~ 5 重量%程度とするのがよい。また上記重合反応開始剤の種類及び使用量によつては、これと共にイソプロピルアルコールやアルキルメルカプタン等の通常の連鎖移動剤を併用して、生成するポリアクリル酸塩の分子量を調節することができる。

上記混合単量体加温水溶液への重合反応開始剤の添加により、外部加熱を何ら行わずとも本発明の重合反応及び水分の気化が行なわれる。上記

-14-

重合反応開始剤の添加による重合反応及び水分の気化は、より有利には、混合単量体加温水溶液に重合反応開始剤又はその水溶液の所定量を添加混合し、この混合液を移動するベルト上に流下延展させることにより実施される。重合反応開始剤を水溶液の形態で用いる場合、得られる混合液中のアクリル酸塩濃度が前述した55～80重量%の範囲を下回らないようにしなければならない。また上記ベルト上への混合液の流下に当つては、該ベルトの混合液流下部分に更に重合反応開始剤を配置しておくこともできる。

上記混合単量体加温水溶液への重合反応開始剤の添加混合によれば、混合後極めて速やかに重合反応が開始され、短時間に、通常約30秒から10分程度で反応は完結する。しかもこの反応は発熱反応であり、反応系はこの重合熱により速やかに約100～130℃程度に上昇し、これによつて系内の水分は、外部より他に何ら加熱等を行なわ

ずとも急速に気化蒸発し、所望の低含水率の重合体(乾燥固体)が収得される。得られる重合体の含水率は、反応条件等により若干異なるが通常約15%以下、より好ましくは約10%以下であり、これは引き続き何らの乾燥工程を要することなく、単に常法に従い粉碎等を行なうのみで所望の粉末製品とすることができる。

かくして本発明によれば極めて迅速且つ容易に通常含水率が15%以下の乾燥固体状態のポリアクリル酸塩架橋物を収得できる。該重合体中に残存する単量体は、重合体に対し僅か2000ppm以下であり、重合率も極めて良好である。

かくして得られる重合体乾燥固体は、これを引き続き通常の粉碎機等を用いて容易に粉末化することができ、かくして得られる粉末は、優れた吸水能を有し、例えば生理用品、紙おむつ、使い捨てぞうきん等の衛生用品や農林園芸関係の保水剤、諸工業用脱水剤、汚泥凝固剤、増粘剤、建材の結

-15-

-16-

露防止剤、更に各種薬剤のリリースコントロール剤等の各種用途に利用できる。

以下本発明を更に詳しく説明するため実施例及び比較例を挙げる。

#### 実施例 1

アクリル酸 7.2.1g を脱イオン水 2.2.2g に加え、更にこれに中和剤として純度 85% の水酸化カリウム 4.9.5g と、ジビニル系化合物として N, N-メチレンビスアクリルアミド 0.0.1g とを順次添加し、混合単量体濃度 70 重量% のアクリル酸カリウム水溶液(中和度 75%)を調製する。

上記で調製された水溶液を 70℃ に保温し、これに過硫酸アンモニウムの 1.8% 水溶液 2.9g (アクリル酸カリウム遊離アクリル酸及び N, N-メチレンビスアクリルアミドの合計重量、以下同じに対し 0.5 重量%) 及び亜硫酸水素ナトリウムの 3.0.6% 水溶液 1.7g (0.5 重量%) を混合し、混合液をエンドレスの移動ベルト上に厚さ約 1.0

mm の層状に流下延展させる。約 30 秒後、重合反応が開始され、該反応は約 1 分間で完結する。その間の最高温度は約 120℃ である。

かくして含水率 11%, 残存単量体濃度 1200ppm のポリアクリル酸カリウム架橋物の帯状乾燥固体を得る。これは粉碎機により粉碎することにより粉末化される。得られる粉末の吸水能は脱イオン水の場合 450<sup>水</sup>であり、1% 食塩水の場合 60 であつた。尚この吸水能は、得られる重合体粉末 1g (絶乾重量換算) を供試水に投入後、該粉末が吸収した供試水重量(%)を求めることにより評価されるものである。

#### 実施例 2～9

実施例 1 において調製される混合単量体の濃度、その保温温度条件、用いるジビニル系化合物(N, N-メチレンビスアクリルアミド)の使用量、中和剤の種類とその使用量(中和度)並びに重合反応開始剤とする過硫酸アンモニウム(APS と

-17-

-18-

略す)及び亜硫酸水素ナトリウム(8P8と略す)の混合単量体に対する使用量のいずれか少なくとも1種を下記第1表に示す通り変化させ、同様にして重合体を得る。尚第1表には実施例1のものをも併記する。

第 1 表

実施例No.	混合単量体濃度(重量%)	保温温度(°C)	ジビニル系化合物(重量%)	開始剤濃度(重量%)		中和剤	中和度
				APS	SPS		
1	70	70	0.01	0.5	0.5	KOH	75
2	60	70	0.01	0.5	0.5	"	"
3	70	75	0.01	0.5	0.5	"	"
4	70	70	0.03	0.5	0.5	"	"
5	70	70	0.05	0.5	0.5	"	"
6	70	70	0.10	0.5	0.5	"	"
7	70	70	0.01	0.8	0.8	"	"
8	70	70	0.01	1.0	1.0	"	"
9	70	70	0.01	0.5	0.5	"	"

表中ジビニル系化合物の使用量は、混合単量体

-19-

第 2 表

実施例No.	含水率(%)	吸 水 能	
		脱イオン水	1%食塩水
1	11	450	60
2	15	530	65
3	8	500	63
4	11	420	57
5	13	360	55
6	12	280	48
7	10	460	55
8	11	450	55
9	11	420	54

## 比較例 1

実施例1において単量体濃度を40重量%とする以外は同様にして重合体塩を得た。

得られた重合体塩の含水率は42%であり、こ

-21-

(アクリル酸カリウム、遊離アクリル酸及び該ジビニル系化合物)中の重量%を示し、また開始剤濃度は上記混合単量体と該開始剤との総重量(固型分換算)中の開始剤重量%を示すものであり、以下同様とする。

得られた各重合体(ポリアクリル酸カリウム架橋物)の乾燥固体の含水率及びこれを実施例1と同様に粉末化後の粉末を、脱イオン水及び1%食塩水に添加して求めた吸水能を下記第2表に示す。

-20-

れは、その粉末化に当つては、引き続き乾燥を行なう必要があり、直接粉末化はできなかつた。

## 比較例 2

実施例1において単量体濃度を50重量%とする以外は同様にして重合体塩を得た。

得られた重合体塩の含水率は33%であり、これは、その粉末化に当つては、引き続き乾燥を行なう必要があり、直接粉末化はできなかつた。

## 比較例 3

実施例1において中和剤として水酸化カリウムに代え水酸化ナトリウムを用い、混合単量体濃度が50重量%(中和度100%)のアクリル酸ナトリウム水溶液を調製しようとしたが、均一な水溶液は得られず、若干沈澱が析出した。これは65℃に加熱しても尚均一とはならず70℃以上の加熱で水溶液形態となつた。

同温度に保温後、該液に実施例1と同様にして同一の重合反応開始剤を添加混合し、以後同様の

-22-

操作を繰返した所、含水率30%の重合体塩が得られたが、このものは引き続き直接粉末化は行ない得ず、その粉末化に当つては、加熱乾燥操作が必要であつた。

#### 比較例4及び5

実施例1においてジビニル系化合物として用いるN,N-メチレンビスアクリルアミドの使用量を下記第3表に示す如く変化させ、同様にして重合体を得た。得られた重合体の含水率及び吸水能を同様にして求めた結果を第3表に併記する。

第3表

比較例No	N,N-メチレン ビスアクリルアミド 使用量	含水率	吸 水 能	
			脱イオン水	1%食塩水
比較例4	0.0005	13	200	30
比較例5	0.35	12	120	15

尚比較例4において得られた重合体の吸水時の

- 23 -

#### 実施例14～21

ジビニル系化合物として下記第5表に示す各化合物の夫々所定量を用い、実施例1と同様にして重合体を得た。得られた各重合体の含水率及び吸水能を下記第5表に併記する。

第5表

実施例No	ジビニル系化合物 種類	使用量	含水率	脱イオン水 の吸水能
14	エチレングリコールジア リルエステル	0.01	12	480
15	"	0.02	13	430
16	ジエチレントリアミンジ アクリルアミド	0.01	12	510
17	"	0.02	12	450
18	N,N-メチレンビス メタクリルアミド	0.01	9	520
19	"	0.05	11	390
20	ポリエチレングリコー ルジアクリレート※	0.01	10	500
21	"	0.05	11	430

- 25 -

性状はゾル状であり、本発明に係る重合体における如きゲル状物は得られなかつた。

#### 実施例10～13

実施例1においてN,N-メチレンビスアクリルアミドの使用量、重合開始剤の種類及び使用量の少なくとも1種を下記第4表に示す通り変化させ、同様にして重合体を得た。

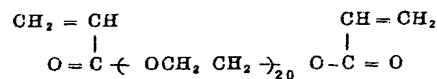
得られた各重合体の含水率及び吸水能を求めた結果を第4表に併記する。

第4表

実施例No	重合開始剤 種類	濃度	ジビニル 系化合物 使用量	含水率	吸 水 能	
					脱イオン水	1%食塩水
10	2,2'-アジビス (2-アミノジノブ ロパン)塩酸塩	0.5	0.01	11	520	58
11	"	0.5	0.02	12	610	65
12	"	1.0	0.01	10	550	62
13	"	1.0	0.02	11	580	63

- 24 -

尚実施例20及び21に用いたポリエチレングリコールジアクリレート※は、下記式で表わされるものである。



(以 上)

代理人 井理士 三 枝 英 二